

JP 48-4534 A

(6)

L4 ANSWER 1 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN
AN 1976-02852X [02] WPINDEX
TI Chlorinated ethylene/propylene copolymer - useful as adhesive for
polyolefin.

DC A17 G03

PA (SAOK) SANYO KOKUSAKU PULP CO

CYC 1

PI JP 50037688 B 19751204 (197602)*

<--

PRAI JP 1971-24417 19710416

AB JP 75037688 B UPAB: 19930901

An adhesive agent for bonding a polyolefin article such as polypropylene film or polyethylen film is claimed, the main effective component of the adhesive being a propylene-ethylene copolymer having an ethylene content of 2-15 weight percent, which has been chlorinated to a chlorination degree of 20-40 weight percent.

USE

Bonding polyethylene or polypropylene films to solid surfaces, e.g. metal sheets. (6 pp.).

(Delayed: issued in Week X12)

FS CPI

FA AB

MC CPI: A10-E04; A12-A05B; G03-B02D

BEST AVAILABLE COPY

(6)

②特願昭 46-24417 ①特開昭 48-4534

特 許 願 (4) 後符号ナシ

④公開昭48.(1973) 120.(全8頁)

審査請求 無

昭和46年4月18日

特許庁長官 佐々木 孝 殿

⑨日本国特許庁

公開特許公報

1 発明の名称
接着剤

2 発明者

住 所 山口県玖珂郡和木村大字和木255-16

氏 名 高岡 隆 郎

(他1名)

3 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内1-4-5

氏 名 (8通4) 山陽パルプ株式会社

代表者 鈴木 太 郎

(国 籍)

4 代理人

東京都千代田区丸の内2丁目6番2号 丸の内八重洲ビル330号
郵便番号100 電話 (212) 3431 (代)

(3667) 弁護士 谷 山 輝



明 細 書

1 発明の名称 接着剤

2 特許請求の範囲

エチレン成分が重量で2~15%であるプロピレン・エチレン共重合体を塩素含有率20~45重量%まで塩素化した塩素化プロピレン・エチレン共重合体を主体とするポリオレフィン成型物用接着剤。

3 発明の詳細な説明

本発明は、プロピレン・エチレン共重合体(以下P/Eコポリマーと略す)を塩素化して得た塩素化P/Eコポリマーを主たる構成要素とするところのポリオレフィン成型物に好適な接着剤組成物に関するものである。

近年石油化学の進歩とともに、ポリオレフィンフィルム(例えば、ポリプロピレンフィルムとかポリエチレンフィルムなど)が急速にその需要を増加しつつある。それに伴い、それらに対する接着剤、あるいはヒートシール性向上などの研究

庁内整理番号

6737 48

6692 48

6625 37

⑤日本分類

24 J6

2511C111.31

2591A11

が行なわれている。

ポリオレフィン無極性で化学的にも安定であり溶剤に対しても抵抗力が大きいので、従来これに対する十分な接着力を有するものがなかった。

ポリオレフィンフィルムに対する接着を行なうとする場合には、その表面が不活性であり、同時に生地自体が柔軟性と延伸性を有している関係上、ゴム系の樹脂、一般には硬化ゴムを主体とした接着剤が用いられている。このものは、常温での作業性が容易である利点を有する反面、軟化点が高いので、高温下での使用に欠点があり、しかも強い接着力が得難いので実用上限界がある。また水素化ポリブタジエンは、接着強度においてはかなりの効果を示すが、使用時には常に加熱しなければならず、常温での作業性に欠陥がある。更にポリオレフィンの接着性を改善するため、ポリオレフィンフィルムの表面に重クロム酸などでの化学的処理、あるいはコロナ放電処理、ガスフレーマ処理などを施す事が行なわれている。そのような処理を施したポリオレフィンにはポリア



ミド系樹脂を用いているが、熱硬化性樹脂であるため、フィルムとの貼り合わせが出来ない難点があり、一方ポリオレフィンフィルムの場合には、特別な工程と装置を必要とし、それに伴い製品の単価を高めることになりかねない。

本発明者等は、上記せる欠点を除去すべく種々鋭意研究を重ねた結果、このような欠点を除去し、従来の方法に比し、作業性に優れ、しかも強固な接着特性を示すポリオレフィン成型物用接着剤である本発明物に到達した。

本発明は P/E コポリマー中のエチレン成分が 2~15% である P/E コポリマーを塩素含有率 20~45 重量%まで塩素化することによつて得られる塩素化合物を主体とするポリオレフィン成型物用接着剤であり、種々の優れた特性を有するものである。

しかし、本発明の原料として使用される P/E コポリマーは 230℃で測定したメルトインデックスが 2~10 g/10 分間であることが好ましい。

このように本発明の P/E コポリマーのエチレン

(3)

第2表 P/E コポリマーのエチレン含有率と塩素化度と PP フィルムへの接着力

エチレン成分 %	1%	3%	6%	13%
20	E	E	E	E
25	E	E	E	G-P
33	G	G	G	P
45	P	P	P	P

E% : エチレン成分 %

E : 優秀

G : 優

G-P : 良

P : 不良

本発明にもちいる P/E コポリマー塩素化合物の塩素化度は 20~45 重量%、好ましくは 22~35 重量%である。塩素化度が上記範囲よりも低い時は、作業性が悪く、すなわち放置しておくとゲル化を起して、そのまゝでは使用不可能となる。また逆に塩素化が上記範囲よりも高い場合は、一般的に公知の如く、接着力が低下するため、実用上無価値である。このことは第1表および第2表から明らかである。

(5)



特開 昭48-4534 (2)

成分の範囲を限定した理由は、エチレン含有率が 2% よりも低いものは、第1表から明らかなように、低塩素化領域での塩素化合物がゲル化を起し、作業性が改善されないためであり、逆にエチレン含有率が 15% よりも高いものは製造上困難であるので入手出来ず、またエチレン含有量が多いと高塩素化領域での塩素化合物の PP フィルムへの接着力が低下する傾向にあり、好ましくないからである。

第1表 P/E コポリマーのエチレン含有率と塩素化度と溶液状態との関係

エチレン成分 %	1%	3%	6%	13%
20	G	G	G	G
25	G	G	G	G
33	G-B	G	G	G
45	B	B	B	B

E% : エチレン成分 %

G : G-11 状態

G-B : かなり粘性を有する

B : sol 状態

(4)

以下本発明に使用する P/E コポリマー塩素化合物の特性と利点を述べる。従来、当該分野では、塩素化アイソブチレンポリプロピレン（以下 OI-IPP と略す）が実用されてきた。しかし、この OI-IPP は、一般的に公知の如く、塩素化度が高くなると、作業性においては向上するが、接着力は低下する傾向にあり、また塩素化度が低くなると接着力は向上するが作業性が劣る。そこで OI-IPP では、接着力と作業性をともに満足し得る塩素化度の領域として、一般には 30~40 重量%のものが使用されているが、その接着力は不十分である。

更に接着力を向上させるためには、塩素化度を下げることを必要とし、しかもそれに伴う作業性の低下を防ぐことが当業界の念頭であつた。

本発明は、この要求に答えて低塩素化領域での作業性の改善に成功し、高塩素化で良好な作業性の両立を可能ならしめたものである。すなわち本発明物に使用する P/E コポリマーの塩素化合物は、その塩素化度は 20~45 重量%、好ましく

(6)



は22~35重量%において実用される温度、実用される濃度で完全なる液状を保ち、特に塩素化度20重量%という従来の知識では考えられなかつた低塩素化度でもゲル化を起さず、作業性が優秀であるという特徴を有する。本発明物の塩素化度と粘度(30%トルエン溶液、25℃)との関係を従来品と比較し、図示したのが第1図であり、これをみても本発明物の優秀さが理解できると思われる。上述の作業性改善の結果として低塩素含有率のもが実用可能になり、従来の01-IPP使用の接着剤より強力な実用強度が得られる。更に意外にも、ポリエチレンフィルムに対しても接着性を具備しているという二次的な効果も見逃せない利点である。また第2図に示したように、本発明で使用するP/Eコポリマー塩素化物は、従来の01-PPと比較して軟化温度が低い。そのためヒートシールに際して従来の01-PPを使用する接着剤組成物と較べて、低温作業が可能であり、高速自動連続接着を行う時に有利である。第3図に低温ヒートシールを行なつた場合の実例を示す。

(7)

塩素化P/Eコポリマーを析出せしめる。

上記で得られた塩素化P/Eコポリマー析出物をトルエンに溶解させ、そのトルエン溶液を無処理PPフィルムに塗布し、温度をかえてヒートシールした後、接着力を測定した。その結果を第3表に示すととも、他の試験結果もあわせて示すこととする。



特開 昭48-4534 (3)

(ものと同一である。)

尚第2図及び第3図の出発原料は第1図の従来の01-IPPはこの条件下では、本来の接着能力が発揮出来ないものである。一方上記の如く、軟化温度が低下すると、ブロッキング性があらわれると一般に考えられがちであるが、第1表に示す通り、P/Eコポリマー塩素化物の耐ブロッキング性は予想に反して01-IPPに優るとも劣らないものであつた。

次に本発明の代表的な例を示すが、本発明は、この実施例に限定されるものではない。



実施例1

P/Eコポリマー300φ(商品名三井ノーブレンBJE 250℃で測定せるM.I値4 g/10 min)を四塩化炭素7Lに110℃で加圧下で均一溶解させる。その状態を保持しながら、攪拌しつつ塩素ガスを400 g/hrの流速で導入し、塩素化をする。この場合、暗黒下にて触媒を用いて塩素化してもいいし、紫外線照射によつても塩素化が可能である。所定の塩素化度 reached しめした後、脱気、中和を行い、反応液をメタノール中に滴下して、

(8)

第3表 プロピレン・エチレン共重合体塩素化物の特性

		本 発 明 品			比較品 (01-IPP)	比較品 (従来の01-IPP)
塩素化度(重量%)		22.0	26.5	33.8	50.1	56.0
ヒートシール強度 (g/15mm)	100℃	290	271	150	124	100
	110℃	321	288	185	205	125
	PE	43	40	21	30	22
耐ブロッキング性	PP	良	優秀	優	優	優
	PE	やや良	良好	良	不可	不可
熱安定性		良	良	可	可	不可
耐水性		優	良	可	可	不可

○ ヒートシール強度測定条件

P/Eコポリマー塩素化物の10%トルエン溶液をコーティングロッドを用いて、無処理PPフィルム(50μ)および無処理PEフィルム(30μ)に塗布し、乾燥させた後ヒートシールを行なつた。

09



ヒートシール温度 PP... 100℃および110℃、PE... 90℃
 ・ 圧力 1 $\frac{kg}{cm^2}$
 ・ 時間 0.5 sec
 ・ 塗工量 1 \pm 0.2 g/d
 剥離速度 5 cm/min
 ・ 角度 180°

○ 耐ブロッキング性

50℃で2hrs、500 g/d $\frac{1}{cm^2}$ の荷重をかけ、塗工面のうらうつりを観察。

○ 熱安定性

磨いたポリカ板にワニスを流し塗りして、減圧乾燥後120℃、2hrs後の変色の度合いを観察。

○ 耐水性

24hrs、50℃の温水で浸漬後の塗工皮膜の状態をみる。

第3図および第3表から、本発明物は比較品よりも、より低塩素化度の領域で強力な粘着力を有し、他の性質例えば耐ブロッキング性、熱安定性、

04

合を必要とする用途での実質上の接着強度、耐ブロッキング性では著しい改善が達成される。

第4表 PPフィルムへの可塑剤添加物の諸性質

塩素化度(重量%)	比較品			本発明品
	30.0	5	10	26.0
DOP添加率(%)	0	5	10	—
ヒートシール強度(g/15mm)	120	90	80	260
柔軟性	不可	良	優秀	優秀
耐ブロッキング性	良	良	不可	優

特性の測定は、第3表に順ずる。ヒートシール温度 100℃

実施例3

塩素化 P/E コポリマーは、それ単独において乾燥皮膜の風合に優れ、またヒートシール性も優れ

04



特開 昭48-4534 (4)

耐水性なども一段と優れていることが理解出来る。

実施例2

従来の OA-IPP は、その乾燥皮膜が硬く、もろく、皮膜の風合がないのが欠点であり、この欠点を除去するために、可塑化剤(例えば DOP など)を添加して、改善することが公知である。従来の OA-IPP に DOP を添加した場合の諸性質を実施例1と同方法で得た本発明物と比較して第4表に掲載した。すなわち乾燥皮膜の柔軟性あるいは風合は、可塑化剤(DOP)の添加により改善されることがわかったが、ヒートシール強度あるいは耐ブロッキング性は、可塑化剤の添加により逆に悪くなる傾向を示した。これは、可塑化剤を添加することにより、その可塑化剤本来の性質のため、べたつきが起り、しかも分子間力を弱め、ヒートシール強度を低下させるものと考えられる。これに比し、P/E コポリマー塩素化合物は、そのままだ乾燥皮膜の風合がすぐれているので、可塑化剤その他の風合改質剤の配合は不必要であり、その結果、風

04

ていることが実施例1および実施例2により明らかである。

一方例えば、ポリプロピレン成型物あるいはフィルム面のアンカーコート剤として、塩化ゴムなどが用いられることがあるが、このものは粘着性、柔軟性、もみ強度などが劣るために、その改質剤として、塩素化 P/E コポリマーをブレンドして本発明の組成物とすることができる。その一例を第5表に示した。使用した塩素化 P/E コポリマーの塩素含有率は26%である。

第5表 塩化ゴムに塩素化 P/E コポリマーをブレンドした場合の効果

添加率(%)	PPフィルムへの粘着力	柔軟性	もみ強度	耐油性
0	完全剥離	硬くてもろい	×	×
10	一部剥離	やや硬い	△	△
30	剥離せず	適度	○	○
50	剥離せず	柔らかい	○	○

04



記号は×<△<○<●の順でよくなる。

4 図面の簡単な説明

第1図は、塩素化プロピレン・エチレン共重合体の塩素化度とその30%トルエン溶液の粘度(25℃)に於ける粘度との関係を示すグラフである。第2図は塩素化プロピレン・エチレン共重合体の塩素化度とその軟化温度との関係を示すグラフである。第3図は塩素化プロピレン・エチレン共重合体の塩素化度と無処理ポリプロピレンフィルムに対するヒートシール強度を示すグラフである。

代理人 谷 山 輝



実 務



岸 田 正



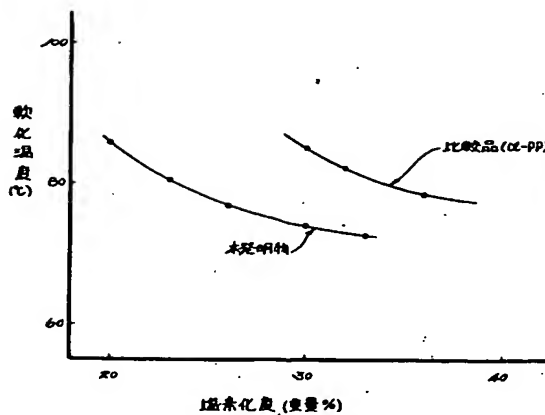
新 部 興



04

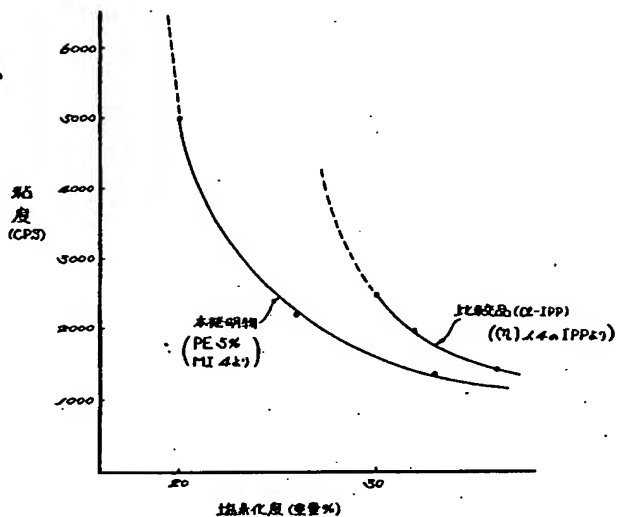
第 2 図

本発明品の軟化温度



第 1 図

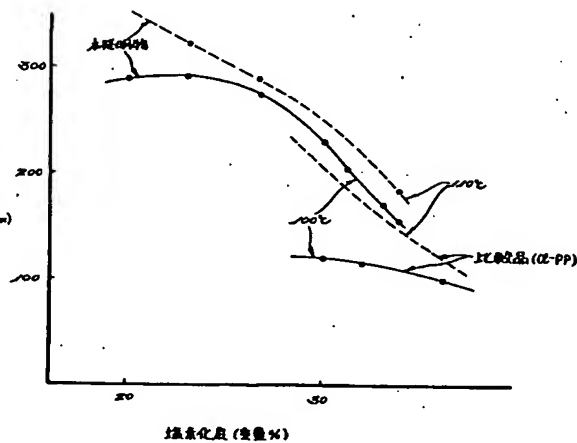
30% トルエン溶液の粘度 (25℃)



増粘剤はゲル化して使用不能となる傾向は

第 3 図

(PPフィルムへの)本発明品のヒートシール強度



5 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
 (2) 図面 1通
 (3) 委任状 1通
~~(4) 出願審査請求書 1通~~

6 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

山口県岩国市飯田町2丁目5番10号

村主信彦

~~(2) 特許出願人~~

(3) 代理人

東京都千代田区丸の内2丁目6番2号 丸の内八重洲ビル330号

(6348) 弁理士 筑浦

同所 (6754) 同 岸田正

同所 (6753) 同 新部興

補正書

本願明細書中下記事項を補正致します。

記

- 1 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- 2 第2頁2行目に
「ポリオレフィン無極性」とあるを
「ポリオレフィンは無極性」と訂正。
- 3 第3頁13行目、第5頁下から8行目、第6頁最下行に「45」とあるを「40」と訂正。
- 4 第4頁5行目に
「製造上困難であるので……好ましくないからである。」とあるを
「イ)高塩素化領域でゲル化を起して作業性が劣化する事
ロ)高塩素化領域でPPフィルムへの密着性が低下する事
ハ)ブロッキングを起しやすくなる事
等の理由から好ましくない。」と訂正。
- 5 第4頁第2表中「0.5」の列の4行目に「45」

(1)

特開 昭48-4534

(5)

手続補正書

昭和46年6月30

特許庁長官 佐々木 学 殿

1 事件の表示

昭和46年特許願第24417号

2 発明考案の名称

接着剤

3 補正をする者

事件との関係 出願人

住所(居所) 東京都千代田区丸の内1-4-5

氏名(名称) (234) 山陽バルブ株式会社

4 代理人

住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番地丸の内八重洲ビル330

氏名 (3667) 谷山 輝

5 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6 補正により増加する発明の数

7 補正の対象 明細書おしり図面。

8 補正の内容 別紙のとおり

「図面はオ1図、サ3図の補正

とあるを「40」と、

「0.5」の「2.5」の列3行目に「0-5」と

あるを「8」と、

「0.5」の「1.5」の列4行目に「8」と

あるを「/」と夫々訂正。

9 第4頁第1表の注で

「0 : 0.11 状態」とあるを

「0 : 0.1 状態」と訂正。

10 第5頁第2表中「0.5」の列の4行目に

「45」とあるを「40」と、

又「0.5」の「1.5」の列4行目に「P」

とあるを「/」と夫々訂正する。

11 第5頁下から4行目に

「塩素化が」とあるを

「塩素化度が」と訂正。

12 第7頁3行目に

「20重量%」とあるを

「25重量%以下」と訂正。

13 第7頁16行目及び17行目に

「0.5-PP」とあるを「0.5-IPP」と訂正。

(2)

特開 昭48-4534 (7)

「第3表 プロピレン-エチレン共重合体塩素化合物の物性

原 料	塩素化率 wt %	ヒートシール強度 (g/1.5cm)		耐プロツキン 性		熱安定性	耐水性
		対PP 90℃	対PE 110℃	対PP 90℃	対PE 90℃		
P/Eコポリマー E5% MI4	220	290	321	43	良	やや良	良
	245	271	288	40	優秀	良好	良
	328	180	188	21	優	良	可
P/Eコポリマー E10% MI5	222	420	443	54	良	良	良
	247	379	381	48	優	良	良
	329	105	122	20	可	可	可
I ₉₀ PP (7) 1.4 (比較品)	361	124	265	80	優	良	可
	360	100	128	22	優	不可	不可

11 第8頁2行目に

「この条件下では、」とあるを

「この90℃、1 $\frac{1}{2}$ g/cm²、0.5mmという条件下では、」と訂正。

12 第8頁12～13行目に

「(商品名三井ノーブレンBJE)」とあるを

「(エチレン成分5%)と訂正。

13 第9頁7行目以下に下記の文を追加する。

「これには同様にエチレン含有率10% MI値5のP/Eコポリマーを原料としたものによる例も併記した。」

14 第10頁第3表を下記の如く訂正する。

15 第11頁1行目に

「100℃および110℃」とあるを

「90℃および110℃」と訂正。

16 第12頁7行目に

「諸性質を実施例1」とあるを

「諸性質をエチレン含有率2% MI8のP/Eコポ

(8)

リマーを原料として実施例1」と訂正。

17 第15頁下から4行目に

「ヒートシール強度 100℃」とあるを

「ヒートシール強度 110℃」と訂正。

(4)

2 特許請求の範囲

エチレン成分が重量で2～15%であるプロピレン-エチレン共重合体を塩素含有率20～40重量%まで塩素化した塩素化プロピレン-エチレン共重合体を主体とするポリオレフィン成型物用接着剤。

代理人 谷 山 輝 雄

安 浦

岸 田 正 行

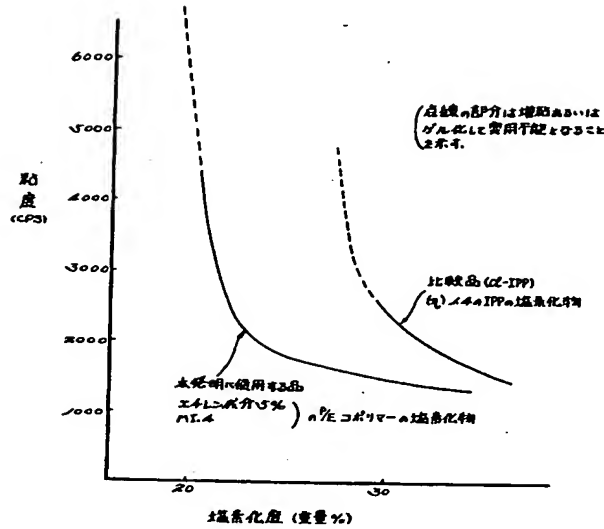
新 部 興 浩

(5)

特開 昭48- 4534 (8)

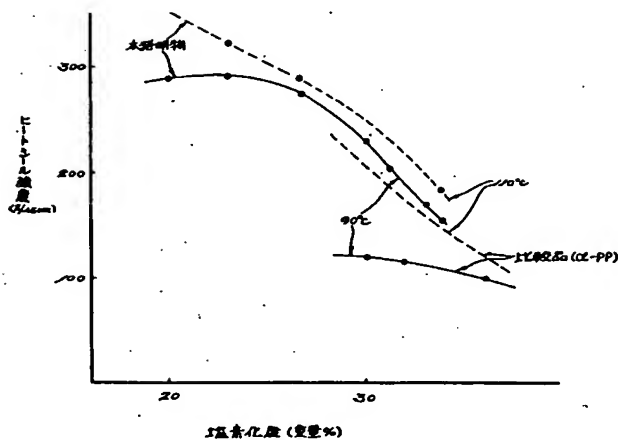
第 1 図

50%トルエン溶液中の粘度 (25℃)



第 3 図

(PP/2014Mへの)本発明の樹脂のビニル重合度



名称変更届

昭和47年6月8日

特許庁長官 井土 武久 殿

1. 事件の表示 昭和46年特許第24417号

2. 発明の名称
メタクリレート
接着剤

3. 名称を変更した者

事件との関係

住 所 東京都千代田区丸の内1-4-5

旧 名 称 山陽パルプ株式会社

新 名 称 山陽国策パルプ株式会社

取締役社長 鈴木 太郎

4. 添付書類の目録

(1) 名称変更を証明する書面

1通

昭 50 5.12 発行

特許法第17条の2による公報の訂正 -
 昭和46年特許第2447号の明細書（特開
 昭48-4534号 昭48.1.20
 発行の公開特許公報48-46号掲載）は公
 開後の補正に基づいてその公報を下記のとおり訂
 正する。

6737 48 24丁6
 66P2 48 25(1)C111.21
 6625 27 25(P)A11

手続補正書

昭和49年9月2日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1 事件の表示

昭和46年特許第2447号

2 発明の名称

接着剤

3 補正をする者

事件との関係 出願人

住所（居所）東京都千代田区丸の内1丁目4番5号

氏名（名称）(23才) 山陽国策パルプ株式会社

4 代理人

住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番2号丸の内八重洲ビル330

氏名 (3567) 谷山 輝 雄 代 理 人

5 補正命令の日付

昭和 49 年 9 月 2 日

6 補正により増加する発明の数

7 補正の対象

明細書

8 補正の内容

別紙のとおり
明細書

補 正 書

本願明細書中下記事項を補正いたします。

配

1 第3頁下から2行目に

「10g/10分間」とあるを

「10g/10min」と訂正する。

2 第4頁第1表中に

「0-8:かなり粘性を有する」とあるを削除
する。

3 第4頁第1表中に

「8:溶状態」とあるを

「8:ゾル状態」と訂正する。

4 第7頁下から3行目に

「組成物と比べて」とあるを

「組成物と比べて」と訂正する。

5 第7頁下から2行目に

「行う時に」とあるを

「行なり時に」と訂正する。

6 第8頁5行目に

「第1表」とあるを「第3表」と訂正する。

7 第8頁最下行に

「中和を行い」とあるを

「中和を行ない」と訂正する。

8 第11頁1行目に

「ヒートシール温度 PP-90℃および110℃ PE-90℃」
とあるを「ヒートシール温度 PP-90℃および110℃
PE-90℃」

と訂正する。

9 第12頁10行目に

「可塑化剤(DOP)」とあるを

「可塑化剤」と訂正する。

10 添付図面中の第2図に

「比較品(C2-PP)」とあるを

「比較品(C2-IPP)」と訂正する。

11 第4頁5行目に（昭和46年6月30日付提出

の手続補正書第1頁下から7行目）

「ゲル化」とあるを

「層分離」と訂正する。

昭 50 5.12 発行

12. 第4頁第1表中の注に

「0.1状態」とあるを

「ゲル状態」と訂正する。

13. 第10頁第3表中に

「I₀₀PP」とあるを

「IPP」と訂正する。

14. 第10頁第3表中に

「265」とあるを「206」と訂正する。

15. 第12頁7行目に

「MI₀」とあるを「MI₀」と訂正する。

16. 第13頁下から4行目に

「ヒートシール温度110℃」とあるを

「ヒートシール温度90℃」と訂正する。

17. 添付図面中第3図に

「(C₀-PP)」とあるを「(C₀-IPP)」と訂正する。

代理人

谷 山 雄 雄

笑 河

岸 田 正 作

新 部 興 隆

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.